



Uniwersytet
Gdański



Monitoring Środowiska



Katedra Analizy Środowiska

Teoria do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenia 1-3

Monitoring jakości wody

Gdańsk, 2024

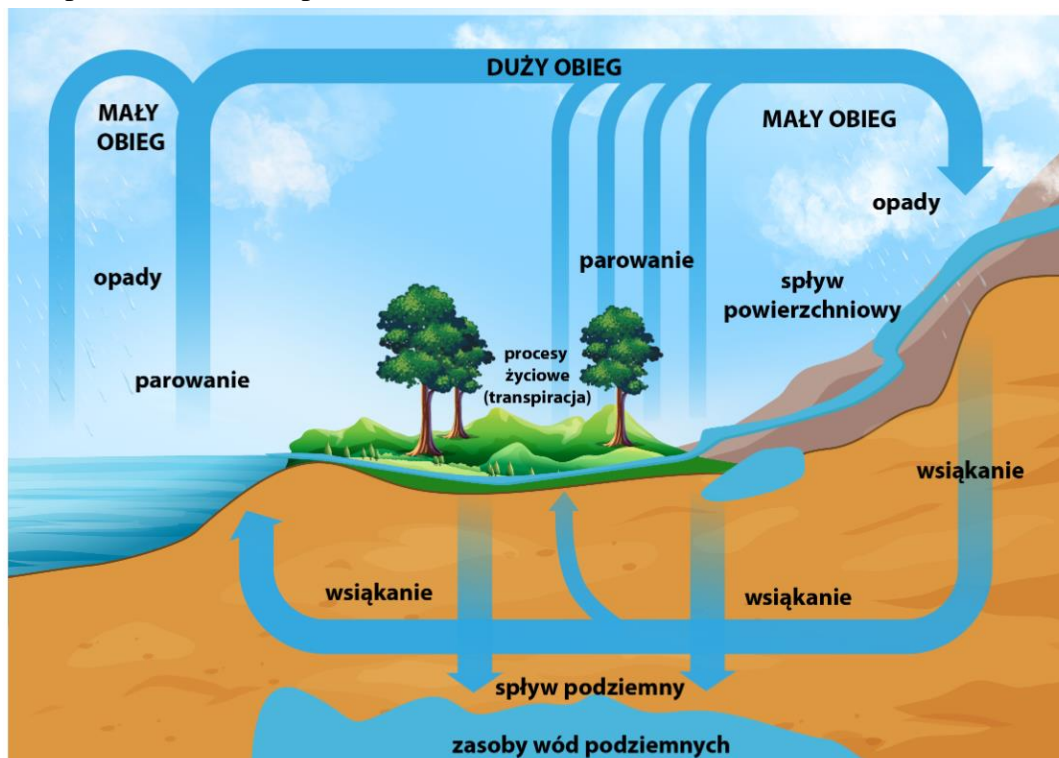
1. Wprowadzenie

Wszystkie wody znajdujące się na powierzchni Ziemi (wody powierzchniowe) tworzą hydrosferę o masie ok. $1,35 \times 10^{18}$ t (z czego 98% to morza i oceany, tylko 2% udział mają wody lądowe). Woda hydrosfery to rozcieńczony roztwór różnych związków chemicznych. Na tej podstawie wody dzieli się na słodkie i słone (**Tabela 1**).

Tabela 1 Zawartość podstawowych jonów w wodach morskich i rzecznych [mg/dm^3]

Jony	Wody	
	morskie	rzeczne
Na^+	10500	7,6
K^+	400	2
Mg^{2+}	1300	4,5
Ca^{2+}	400	19,5
Cl^-	19000	8,9
SO_4^{2-}	2700	16,2
HCO_3^-	140	65,5

Wody naturalne występują w przyrodzie w ciągłym cyklu obiegowym (**Rys. 1**). Są to wody opadowe, powierzchniowe i podziemne.



Rys. 1 Obieg wody w przyrodzie. Źródło: <https://pwikpiaseczno.pl/ginace-dobro-ziemi-woda.html>



W czasie cyrkulacji do wód naturalnych przedostają się substancje organiczne, nieorganiczne, w tym również gazy, których skład zależy od wprowadzających je, poszczególnych elementów środowiska.

2. Źródła zanieczyszczeń wód naturalnych

2.1. Wody opadowe

Zanieczyszczenia wód opadowych zależą od zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Są nimi:

- gazy (dwutlenek węgla, azot, amoniak, siarkowodór, dwutlenek siarki i in.)
- ciecze i substancje stałe rozpuszczone w wodzie (azotany, wodorowęglan amonu, chlorek i siarczan (VI) sodu, kwas siarkowy (VI), produkty niepełnego spalania paliw, chemiczne środki chwastobójcze, owadobójcze, grzybobójcze i in.),
- ciała stałe (nierozpuszczalne sole nieorganiczne magnezu i wapnia, metale ciężkie, pierwiastki radioaktywne, pył, sadze, pyłki roślinne, mikroorganizmy).

Wody opadowe nie nadają się do picia bez uzdatniania, mogą być natomiast używane do innych potrzeb. Są wodami miękkimi o zasoleniu do kilkudziesięciu mg/dm³.

2.2. Wody powierzchniowe

Wody opadowe dostają się do wód powierzchniowych bezpośrednio lub po zetknięciu z ziemią, spływając do rzek, jezior i innych zbiorników powierzchniowych. Kontakt z ziemią zmienia ich skład fizyczno-chemiczny i mikrobiologiczny. Wody powierzchniowe mają większe zasolenie niż opadowe (do 500 mg/dm³) i większą twardość ogólną (10 – 15 stopni twardości, co odpowiada 60-90 mg CaCO₃/dm³). Skład wody w zbiorniku powierzchniowym zależy od składu wód opadowych i od jego zlewni, czyli obszaru, z którego spływają do niego wody opadowe. Zlewnie są podstawą podziału państwa na jednostki hydrograficzne. Główny podział hydrograficzny to obszary - jednostki hydrograficzne najwyższego rzędu. Teren Polski obejmuje następujące obszary:

- 1 - dorzecze Odry,
- 2 - dorzecze Wisły,
- 3 - zlewnia Zalewu Szczecińskiego,



Monitoring Środowiska

- 4 - dorzecza rzek przymorza,
- 5 - zlewnia Zalewu Wiślanego,
- 6 - dorzecze Niemna,
- 7 - dorzecze Dniestru,
- 8 - dorzecze Dunaju,
- 9 - dorzecze Łaby.

Skład wód powierzchniowych zależy od: czasu kontaktu z glebą, rodzaju gleby, zagospodarowania zlewni i związanego z nim zanieczyszczenia gleby, pory roku i intensywności opadów oraz warunków geograficznych, jak: ukształtowanie oraz pokrycie terenu. Wody powierzchniowe są zwykle zanieczyszczone również dlatego, że odprowadzane są do nich ścieki (przemysłowe i komunalne) nie zawsze dostatecznie oczyszczone. Zanieczyszczenia mogą przedostawać się do wód bezpośrednio lub pośrednio.

- Bezpośrednio - powierzchniowe wody śródlądowe, morskie wody przybrzeżne, wody atmosferyczne, wody glebowe i płytkie wody gruntowe mogą zostać zanieczyszczone ściekami przemysłowymi i komunalnymi, ługowaniem różnych substancji chemicznych z wysypisk odpadów, opadami pyłów atmosferycznych, wymywaniem z gleb zawierających nawozy mineralne oraz środki ochrony roślin.

- Pośrednio - ścieki komunalne, przemysłowe i kopalniane w bezpośrednim sąsiedztwie powodują wyraźny wzrost stężenia pierwiastków śladowych w wodzie, osadach dennych i organizmach wodnych. Część tych zanieczyszczeń może być przenoszona dalej, w ciekach wodnych. Wody kopalniane mogą migrować na znaczne głębokości, powodując zanieczyszczenie wód wglębnych.

Rodzaj i ilość zanieczyszczeń wprowadzanych do wód powierzchniowych decyduje nie tylko o ich jakości, ale również o stanie związanych z nimi ekosystemów. Przypadkowe, krótkotrwałe zanieczyszczenia wód powierzchniowych są usuwane przez samooczyszczanie w procesach biochemicznych, w których dochodzi do rozkładu związków organicznych na proste związki nieorganiczne, takie jak: CO₂, sole kwasu azotowego i siarkowego i wodę.



3. Monitoring jakości wody w Polsce

Parlament Europejski ustanowił tzw. "Ramową Dyrektywę Wodną" określającą zasady polityki wodnej, której głównymi celami są: ochrona wód przed zanieczyszczeniem, zapobieganie degradacji wód oraz poprawa stanu ekosystemów wodnych. Zgodnie z tymi zasadami, podstawą polityki wodnej w Polsce jest obserwacja i kontrola jakości wód poprzez monitoring wód. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 13 lipca 2021 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i jednolitych części wód podziemnych, Dz.U. 2021 poz. 1576, określa następujące rodzaje monitoringu wód powierzchniowych: diagnostyczny (kontrolny), operacyjny (uzupełniający), badawczy i obszarów chronionych.

Monitoring diagnostyczny wód powierzchniowych prowadzi się w celu:

- ustalenia stanu jednolitych części wód powierzchniowych,
- określenia rodzajów oraz oszacowania wielkości znacznych oddziaływań wynikających z działalności człowieka,
- zaprojektowania przyszłych programów monitoringu,
- dokonania oceny długoterminowych zmian stanu wód – naturalnych i antropogenicznych.

Monitoring operacyjny prowadzi się w celu:

- ustalenia stanu jednolitych części wód powierzchniowych, które zostały określone jako zagrożone niespełnieniem określonych dla nich celów środowiskowych,
- dokonania oceny zmian stanu wód powierzchniowych wynikających z programów, które zostały przyjęte dla poprawy jakości wód,
- obserwacji przepływu wód.

Monitoring badawczy prowadzi się w celu:

- wyjaśnienia przyczyn nieosiągnięcia celów środowiskowych określonych dla danej jednolitej części wód powierzchniowych, jeżeli wyjaśnienie tych przyczyn jest niemożliwe na podstawie danych oraz informacji uzyskanych w wyniku pomiarów i badań prowadzonych w ramach monitoringu diagnostycznego i operacyjnego,
- wyjaśnienia przyczyn niespełnienia celów środowiskowych przez daną jednolitą część wód powierzchniowych, jeżeli z monitoringu diagnostycznego wynika, że cele środowiskowe wyznaczone dla danej jednolitej części wód powierzchniowych nie zostaną



Monitoring Środowiska

- osiągnięte, i gdy nie rozpoczęto realizacji monitoringu operacyjnego dla tej jednolitej części wód powierzchniowych,
- określenia wielkości i wpływów przypadkowego zanieczyszczenia,
- ustalenia przyczyn wyraźnych rozbieżności między wynikami oceny stanu ekologicznego na podstawie biologicznych i fizykochemicznych elementów jakości.

Monitoring obszarów chronionych prowadzi się w celu takim jak diagnostyczny i operacyjny na obszarach chronionych (np. w ujęciach wody pitnej, na obszarach Natura 2000), m.in. w celu:

- ustalenia stanu tych wód powierzchniowych,
- ustalenia stopnia spełniania wymogów, jakie są dodatkowo wymagane dla wód tych obszarów,
- oceny wpływu znaczących oddziaływań i skuteczności działań mających na celu powstrzymanie tych oddziaływań.

3.1. Klasyfikacja jakości wód powierzchniowych

Na podstawie wyników badań monitoringowych, wody powierzchniowe poddaje się ocenie ogólnej ich jakości oraz klasyfikacji zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych.

Stan ekologiczny jednolitych części wód powierzchniowych w ciekach naturalnych, jeziorach i innych naturalnych zbiornikach wodnych, wodach przejściowych oraz wodach przybrzeżnych, które nie zostały wyznaczone jako sztuczne jednolite części wód powierzchniowych lub silnie zmienione jednolite części wód powierzchniowych, klasyfikuje się na podstawie wyników klasyfikacji elementów fizykochemicznych, biologicznych i hydromorfologicznych.

Sposób klasyfikacji stanu ekologicznego jednolitych części wód powierzchniowych niewyznaczonych jako sztuczne lub silnie zmienione:

- I** klasa potencjału ekologicznego – bardzo dobry,
- II** klasa potencjału ekologicznego – dobry,
- III** klasa potencjału ekologicznego – umiarkowany,
- IV** klasa potencjału ekologicznego – słaby,
- V** klasa potencjału ekologicznego – zły.



Monitoring Środowiska

Sposób klasyfikacji potencjału ekologicznego sztucznych jednolitych części wód powierzchniowych i silnie zmienionych jednolitych części wód powierzchniowych:

I klasa potencjału ekologicznego – maksymalny,

II klasa potencjału ekologicznego – dobry,

III klasa potencjału ekologicznego – umiarkowany,

IV klasa potencjału ekologicznego – słaby,

V klasa potencjału ekologicznego – zły.

Stan chemiczny jednolitych części wód powierzchniowych klasyfikuje się na podstawie wyników klasyfikacji wskaźników jakości wód powierzchniowych wchodzących w skład grupy wskaźników chemicznych charakteryzujących występowanie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, w tym substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej np. benzen, antracen, dichlorometan, diuron, ołów i jego związki, rtęć i jego związki, benzo(a)piren.

Stan chemiczny jednolitej części wód powierzchniowych klasyfikuje się przez nadanie jednolitej części wód powierzchniowych jednej z dwóch klas stanu chemicznego:

I klasa stanu chemicznego – dobry,

II klasa stanu chemicznego – poniżej dobrego.

Stan jednolitej części wód powierzchniowych ocenia się przez porównanie wyników klasyfikacji stanu ekologicznego lub potencjału ekologicznego i stanu chemicznego.

Tabela 2 Sposób oceny stanu jednolitych części wód powierzchniowych, załącznik nr 16 Rozporządzenia Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r.

		Stan chemiczny	
		Dobry	Poniżej dobrego
Stan ekologiczny/potencjał ekologiczny	bardzo dobry stan ekologiczny / maksymalny potencjał ekologiczny	dobry stan wód	zły stan wód
	dobry stan ekologiczny / dobry potencjał ekologiczny	dobry stan wód	zły stan wód
	umiarkowany stan ekologiczny / umiarkowany potencjał ekologiczny	zły stan wód	zły stan wód
	słaby stan ekologiczny / słaby potencjał ekologiczny	zły stan wód	zły stan wód
	zły stan ekologiczny / zły potencjał ekologiczny	zły stan wód	zły stan wód



3.2. Klasyfikacja wód podziemnych

Klasyfikacja elementów fizykochemicznych stanu wód podziemnych obejmuje pięć następujących klas jakości wód podziemnych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych, Dz.U. 2019 poz. 2148:

klasa I – wody bardzo dobrej jakości, w których wartości elementów fizykochemicznych: a) są kształtowane wyłącznie w efekcie naturalnych procesów zachodzących w wodach podziemnych i mieszczą się w zakresie tła hydrogeochemicznego, b) nie wskazują na wpływ działalności człowieka;

klasa II – wody dobrej jakości, w których:

a) wartości niektórych elementów fizykochemicznych są podwyższone w wyniku naturalnych procesów zachodzących w wodach podziemnych,

b) wartości elementów fizykochemicznych nie wskazują na wpływ działalności człowieka albo wpływ ten jest bardzo słaby;

klasa III – wody zadowalającej jakości, w których wartości elementów fizykochemicznych są podwyższone w wyniku:

a) naturalnych procesów zachodzących w wodach podziemnych lub

b) słabego wpływu działalności człowieka;

klasa IV – wody niezadowalającej jakości, w których wartości elementów fizykochemicznych:

a) są podwyższone w wyniku naturalnych procesów zachodzących w wodach podziemnych,

b) wskazują na wyraźny wpływ działalności człowieka;

klasa V – wody złej jakości, w których wartości elementów fizykochemicznych wskazują na znaczący wpływ działalności człowieka.

Klasyfikacji elementów fizykochemicznych stanu wód podziemnych dokonuje się na podstawie wartości granicznych 55 elementów fizykochemicznych stanu wód podziemnych.

W ramach klasyfikacji stanu chemicznego jednolitych części wód podziemnych określa się:

- 1) dobry stan chemiczny,
- 2) słaby stan chemiczny.



Monitoring Środowiska

Dobrym stanem chemicznym jednolitej części wód podziemnych, z zastrzeżeniem § 5 ust. 3 i 4, jest taki stan chemiczny, w którym są spełnione następujące warunki:

- 1) stężenia substancji zanieczyszczających nie wykazują efektów dopływu wód słonych ani innych wód o jakości zagrażającej zanieczyszczeniem wód podziemnych;
- 2) stężenia substancji zanieczyszczających nie przekraczają norm jakości ustalonych dla wód podziemnych w przepisach dotyczących ochrony środowiska oraz zdrowia ludzi;
- 3) poziom stężenia substancji zanieczyszczających nie może prowadzić do:
 - a) nieosiągnięcia celów środowiskowych określonych dla jednolitych części wód powierzchniowych pozostających w bezpośrednim związku hydraulicznym z wodami podziemnymi,
 - b) obniżenia jakości chemicznej lub ekologicznej jednolitych części wód powierzchniowych,
 - c) powstawania znacznych szkód w ekosystemach lądowych bezpośrednio zależnych od wód podziemnych;
- 4) zmiany w przewodności elektrolitycznej nie wskazują na dopływ wód słonych ani innych wód o jakości zagrażającej zanieczyszczeniem wód podziemnych.

Słabym stanem chemicznym jednolitej części wód podziemnych jest taki stan chemiczny, w którym nie jest spełniony co najmniej jeden z wyżej wymienionych warunków.

Klasy jakości wód podziemnych **I–III** oznaczają dobry stan chemiczny, a klasy jakości wód podziemnych **IV i V** oznaczają słaby stan chemiczny.



Monitoring Środowiska

3.3. Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi

Woda pitna w Polsce pochodzi w porównywalnych ilościach z wód powierzchniowych i wód gruntowych (studni) i w niewielkiej ilości z ujęć głębinowych.

Wody powierzchniowe, które mogą być wykorzystane do produkcji wody pitnej klasyfikuje się wg 3 kategorii zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi:

- **kategoria A1** – wody wymagające prostego uzdatniania fizycznego, w szczególności filtracji oraz dezynfekcji;
- **kategoria A2** – wody wymagające typowego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania wstępnego, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji oraz dezynfekcji przez chlorowanie końcowe;
- **kategoria A3** – wody wymagające wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego lub metod biologicznych, w szczególności utleniania, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym oraz dezynfekcji przez ozonowanie lub chlorowanie końcowe.

Wymagania, jakim powinny odpowiadać kategorie jakości wód A1–A3, określa załącznik nr 1 do rozporządzenia Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 r. (**Tabela 3**). Dane umieszczone w tabeli określają kategorie wód przed ich uzdatnianiem.

Tabela 3 Załącznik nr 1 do Rozporządzenia Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi (poz. 1747)

Lp.	Wskaźniki jakości wody	Jednostki miary	Wartości graniczne wskaźników jakości wody		
			A1	A2	A3
			dopuszczalne	dopuszczalne	dopuszczalne
1	pH		6,5-8,5	5,5-9,0	5,5-9,0
2	Barwa	mg/l	20 ^{*1}	100 ^{*1}	200 ^{*1}
3	Zawiesiny ogólne	mg/l	25	30	35
4	Temperatura	°C	25 ^{*1}	25 ^{*1}	25 ^{*1}
5	Przewodność	µS/cm	1000	1000	1000
6	Zapach	Stopień	3	10	20
7	Azotany	mg/l	50 ^{*1}	50 ^{*1}	50 ^{*1}
8	Fluorki	mg/l	1,5 [*]	1,5	1,5
9	Żelazo	mg/l	0,3 [*]	2,0 [*]	2,0
10	Mangan	mg/l	0,05	0,1	1,0
11	Miedź	mg/l	0,05 ^{*1}	0,05	0,5
12	Cynk	mg/l	3,0 [*]	5,0 [*]	5,0 [*]

13	Bor	mg/l	1,0	1,0	1,0
14	Nikiel	mg/l	0,05	0,05	0,2
16	Arsen	mg/l	0,05*	0,05*	0,05*
17	Kadm	mg/l	0,005*	0,005*	0,005*
18	Chrom ogólny	mg/l	0,05*	0,05*	0,05*
19	Chrom 6+	mg/l	0,02*	0,02*	0,02*
20	Ołów	mg/l	0,05*	0,05*	0,05*
21	Selen	mg/l	0,01*	0,01*	0,01*
22	Rtęć	mg/l	0,001*	0,001*	0,001*
23	Siarczany	mg/l	0,001*	0,001*	0,001*
24	Chlorki	mg/l	250	250	250
25	Fenole (indeks fenolowy)	mg/l	0,001*	0,005*	0,1*
26	Rozpuszczone lub emulgowane węglowodory	mg/l	0,05*	0,2*	1*
27	WWA	mg/l	0,0002*	0,002*	0,001*
28	Σ pestycydów	mg/l	0,001*	0,0025*	0,005*
29	ChZT	mg/l	25	30	30
30	Tlen rozpuszczony	% nasyce- nia tlenem	>70	>50	>30
31	BZT ₅	mg/l	<3	<5	<7
32	Azot Kjeldahla	mg/l	1	2	3
33	Jon amonu	mg/l	0,5	1,5*	2 ¹
34	Ogólny węgiel organiczny	mg/l	5	10	15
35	Bakterie grupy coli	jtk/ml ²	50	5000	50000
36	<i>Escherichia coli</i>	jtk/ml ²	20	2000	20000
37	Enterokoki	jtk/ml ²	20	1000	10000

*wody spełniają wymagania, jeżeli wskaźniki jakości wody oznaczone gwiazdką * nie są przekraczane w 95% próbek dla danej kategorii jakości wody, pozostałe wskaźniki jakości wody nie mogą być przekraczane w 90 % próbek dla danej kategorii jakości wody.

¹Odstępstwa dopuszczalne z powodu wyjątkowych warunków, określonych w § 4 ust.2 rozporządzenia.

²Liczba jednostek tworzących kolonie (jtk)/ml wody.

3.4. Woda powierzchniowa przeznaczona do kąpielisk

Ocenę jakości wód powierzchniowych przeznaczonych do kąpielisk przeprowadza się na podstawie pomiarów bakteriologicznych i fizykochemicznych dotyczących wód naturalnych (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 stycznia 2019 r. w sprawie nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu okazjonalnie wykorzystywanym do kąpieli, Dz.U. 2019 poz. 255). W rozporządzeniu podany jest wykaz wskaźników i ich wartości pożądane i dopuszczalne oraz



Monitoring Środowiska

częstotliwość pomiarów. Oprócz wymagań bakteriologicznych (Enterokoki, *Escherichia coli*) woda oceniana jest też ze względu na:

- zakwit sinic (smugi, kożuch, piana),
- rozmnożenie się makroalg lub fitoplanktonu morskiego,
- obecność w wodzie zanieczyszczeń, takich jak materiały smoliste powstające wskutek rafinacji, destylacji lub jakiegokolwiek obróbki pirolitycznej, w szczególności pozostałości podestylacyjne, szkło, tworzywa sztuczne, guma lub inne odpady.

Ocenę przeprowadza się po rocznym okresie obserwacji i jest ona pozytywna, gdy 80% próbek odpowiada wymaganiom bakteriologicznym a 95% próbek - pozostałym wymaganiom.

3.5. Ścieki

Wody, które zostały zanieczyszczone w obiegach bytowo-gospodarczych, komunalnych, przemysłowych i innych nazywa się ściekami. Na zanieczyszczenia składają się substancje organiczne, nieorganiczne, radioaktywne lub/i mikroorganizmy. Skład ścieków zależy od procesów, jakim były poddawane wody, dlatego ścieki dzieli się na:

- bytowo-gospodarcze,
- przemysłowe,
- miejskie,
- opadowe (wody opadowe zmywające powierzchnię ziemi).

Ścieki odprowadza się do zbiorników wód powierzchniowych. W zbiornikach powierzchniowych zachodzą procesy samooczyszczania pod warunkiem, że zdolność samooczyszczania zbiornika jest wystarczająca. Jeśli nie, ścieki muszą być poddane oczyszczeniu w takim stopniu, aby nie przekraczały możliwości zbiornika do ich unieszkodliwiania.

Ścieki miejskie czy bytowo gospodarcze zawierają dużo materii organicznej (wydzieliny ludzi i zwierząt, odpadki organiczne, wody z mycia i prania itp.) i stanowią zagrożenie epidemiologiczne z powodu dużego namnożenia bakterii również chorobotwórczych. Duże ilości materii organicznej zwiększają zapotrzebowanie tlenu w zbiornikach naturalnych i zagrażają życiu biologicznemu.

Ścieki przemysłowe, choć nie stanowią zagrożenia bakteriologicznego, zawierają często substancje nie ulegające biodegradacji w zbiornikach naturalnych (np. pestycydy, masy plastyczne, związki powierzchniowo czynne czy inne) lub wręcz substancje toksyczne (np. cyjanki, sole ołowiu, rtęci, arsenu). Nawet nietoksyczne chlorki, siarczany, fosforany nieorganiczne stają



Monitoring Środowiska

się szkodliwe, jeśli są wprowadzane ze ściekami w dużych stężeniach. Oczyszczanie ścieków generuje osady ściekowe zawierające duże ilości substancji organicznych i nieorganicznych, czasami również groźne bakterie. Osady te muszą ulegać przeróbce.

Duże trudności w oczyszczaniu sprawiają odcieki ze składowisk odpadów komunalnych. Powodem trudności jest zmieniający się skład odcieków, zależny od rodzaju odpadów i czasu eksploatacji wysypiska. Wraz z czasem składowania zwiększa się ilość wielkocząsteczkowych związków organicznych opornych na biodegradację.

4. Ogólna ocena powierzchniowych wód polskich

Przeprowadzana przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska ocena ogólnego stanu jednolitych części wód powierzchniowych w latach 2016-2021 wykazała, że jedynie w 13 z 3685 badanych rzek (0,4%) stwierdzono dobry stan, natomiast 3487 rzek (94,6%) otrzymało złą ocenę stanu. W 185 przypadkach (5%) nie było możliwości wykonania oceny, zaś spośród 1044 badanych jezior jedynie 1,1% zostało sklasyfikowane jako posiadające dobry stan wód.

Woda to kluczowy zasób naturalny zarówno w formie powierzchniowej, jak i podziemnej. Te pierwsze dostarczają wodę potrzebną do gospodarki, natomiast wody podziemne stanowią źródło wody pitnej. Niestety, oba rodzaje zasobów stają się coraz bardziej ograniczone w Polsce. W październiku 2022 roku, aż dziewięć województw doświadczało niskiego poziomu wód podziemnych, co stanowiło stan ostrzegawczy. Takie zjawisko jest bezpośrednim wynikiem zmian klimatycznych, takich jak zmiana ilości i charakteru opadów, wzrost temperatury powietrza (zwiększający parowanie) oraz spadek opadów śniegu w okresie zimowym. Dodatkowo, wzrost presji antropogenicznej wynikający z przekształceń w dolinach i korytach rzecznych, również przyczyniają się do tych niekorzystnych tendencji.

Co więcej, jednym z głównych powodów pogorszenia jakości wód powierzchniowych jest dostarczanie zanieczyszczeń z obszarów rolniczych. Niewłaściwe praktyki rolnicze stanowią bez wątpienia zagrożenie dla czystości wód. Ten problem obejmuje różne aspekty, takie jak sposób wykorzystania ziemi, stosowanie nawozów, środków ochrony roślin, wpływ zabiegów melioracyjnych na produkcję rolną oraz gospodarkę dorzeczy.

W związku z tym, pojawiają się również kwestie związane z zanieczyszczeniami płynącymi z pól uprawnych, a także z gnojówką, gnojowicą i odpadami składowanymi na terenach wiejskich, które często nie spełniają odpowiednich standardów bezpieczeństwa. Wszystkie te czynniki razem



Monitoring Środowiska

mają negatywny wpływ na jakość wód powierzchniowych, co wymaga podjęcia odpowiednich działań zarówno przez rolników, jak i organy nadzorcze, w celu zminimalizowania wpływu rolnictwa na stan środowiska wodnego.

Jak wykazuje raport przygotowany przez SodaStream, Polska ma jedno z najmniejszych zasobów odnawialnej wody pitnej na mieszkańca w Europie. W celu uniknięcia przyszłych niedoborów wody w kranach, potrzebne są zarówno reformy systemowe, jak i działania na poziomie lokalnym. Konieczna jest również renaturyzacja i przywrócenie naturalnego charakteru wód powierzchniowych. Odbudowa dzikich brzegów i koryt rzek, usuwanie sztucznych barier na rzekach, zachowanie drzew i krzewów wzdłuż rzek i na polach oraz wprowadzenie odpowiednich zmian prawnych przyniosłoby pozytywne rezultaty.

Niemniej ważne są działania jednostkowe. Każdy z nas może wprowadzić drobne zmiany w codziennych nawykach by oszczędniej gospodarować zasobami wodnymi.

5. Zanieczyszczenia wód

W wodach znajduje się szeroka gama związków organicznych różnego pochodzenia. Wśród substancji pochodzenia naturalnego można wymienić związki: humusowe, chlorofil, produkty przemiany materii organizmów żywych, związki pochodzące z rozkładu obumarłych części roślin i zwierząt. Człowiek wprowadził do naturalnego środowiska wodnego wiele niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych, takich jak: pestycydy, fenole, jedno- lub wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, ftalany, barwniki organiczne, substancje powierzchniowo czynne, substancje ropopochodne, oleje, tłuszcze i inne. Substancje te dostają się do wody czasami w sposób niezamierzony, z powodu awarii rurociągów, katastrof zbiornikowców. W większości jednak wprowadzane są z nieoczyszczonymi lub źle oczyszczonymi ściekami, z odciekami hałd górniczych czy wysypisk odpadów i bezpośrednio przez stosowanie środków ochrony roślin i nawozów. Coraz częściej mówi się o zagrożeniu środkami utrwalającymi żywność, lekami weterynaryjnymi, powszechnie stosowanymi środkami przeciwbólowymi, hormonalnymi oraz produktami ich przemian w organizmie i środowisku naturalnym. Substancje obecne w wodzie można ogólnie podzielić na nieorganiczne (mineralne) i organiczne. Taki podział niewiele mówi o przydatności wody do spożycia. Substancje znajdujące się w wodzie podzielono więc na 3 kategorie: - związki bezpośrednio szkodliwe dla zdrowia (trucizny, metale ciężkie), - związki, których obecność bezpośrednio nie zagraża zdrowiu, ale jest uciążliwa, np. związki cynku, miedzi,



Monitoring Środowiska

związki azotowe, chlorki, substancje powodujące twardość czy suchą pozostałość, - związki pożądane lub nie, w określonych granicach stężeń, jak związki fluoru czy jodu.

5.1. Zanieczyszczenia organiczne

Do głównych zanieczyszczeń organicznych wód należą: pestycydy, fenole, jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne (BTEX), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i związki powierzchniowo czynne (detergenty).

Pestycydy

Pestycydy to liczna grupa związków i preparatów chemicznych wykorzystywana do niszczenia chwastów, zaprawiania ziarna siewnego, zwalczania chorób roślin i szkodników upraw roślinnych a nawet do walki z owadami przenoszącymi choroby, jak malaria czy tyfus. Pestycydy przedostają się do środowiska wodnego głównie z pól uprawnych oraz ze ścieków przemysłowych i odcieków ze składowisk odpadów, ale mogą też pochodzić z bezpośredniego zastosowania jako środka do niszczenia larw owadów czy roślin wodnych, przypadkowego lub umyślnego wyrzucania do zbiorników wodnych, niewłaściwego magazynowania czy składowania pestycydów lub ich opakowań.

Najbardziej niebezpieczne są pestycydy chloroorganiczne (DDT, metoksychlor, lindan i in.). Są to związki bardzo odporne na rozkład chemiczny, biologiczny czy fotochemiczny i długo zalegają w środowisku. Mimo zakazu stosowania niektórych pestycydów chloroorganicznych i zastępowania ich coraz częściej fosforoorganicznymi i karbaminianowymi (szybciej ulegają degradacji), stanowią one ciągłe zagrożenie dla środowiska naturalnego. Znaczna ich część kumuluje się w organizmach żywych. Nieraz jest ich więcej w organizmie wodnym niż w samej wodzie a łańcuch pokarmowy może zwielfokrotnić ich stężenie i powodować przedostawanie się do organizmu człowieka.

Pestycydy znajdujące się w środowisku wodnym zakłócają jego równowagę biologiczną, działają toksycznie na ryby i zooplankton, opóźniają samooczyszczanie się wód, powodują pienienie wody i pogarszają jej właściwości organoleptyczne. Zawartość sumy insektycydów chloroorganicznych w wodach powierzchniowych śródlądowych nie powinna przekraczać $0,05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ a insektycydów fosforoorganicznych i karbaminianowych – $1,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.



Monitoring Środowiska

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2017 poz. 2294, suma wszystkich pestycydów wykrytych i oznaczonych ilościowo nie powinna przekroczyć stężenia 0,5 µg/l. Jednakże, stężenie pojedynczego pestycydu nie powinno przekraczać 0,1 µg/l, a w przypadku aldryny, dieldryny, heptachloru i epoksydu heptachloru wartość parametryczna wynosi 0,030 µg/l.

Fenole

Fenole są bardzo często używane jako reagenty w przemyśle chemicznym a wśród nich głównie fenol i krezol. Odprowadzane ze ściekami do środowiska wodnego stanowią poważne zagrożenie. Znajdują się przede wszystkim w ściekach z koksowni, gazowni, rafinerii, z zakładów produkcji tworzyw sztucznych, barwników, środków ochrony roślin. Do wód podziemnych fenole przedostają się z wysypisk odpadów komunalnych, gdzie powstają w wyniku rozkładu białka, związków humusowych, lignin i innych. Fenole są związkami toksycznymi dla środowiska wodnego i zakłócają procesy samooczyszczania. Niewielkie ilości fenoli, naturalnie występujące w wodach lądowych, nie stanowią zagrożenia dla zdrowia. Problem pojawia się w czasie chlorowania wody. W czasie dezynfekcji wody w wyniku chlorowania substancji humusowych powstają chlorofenole. Jest to ogólna nazwa pochodnych fenolu, w którym jeden lub więcej atomów wodoru jest zastąpiony atomem chloru. W sumie tworzą one 19 różnych kongenerów. Wszystkie chlorowe pochodne fenolu charakteryzują się bardzo intensywnym zapachem, wyczuwalnym w wodzie nawet na poziomie ppb (części na miliard). Woda pitna po dezynfekcji, zawierająca 4-chlorofenol, 2,4,5-trichlorofenol lub 2,4,6-trichlorofenol jest głównym źródłem narażenia człowieka na toksyczne działanie chlorofenoli.

Wartości graniczne lotnych fenoli tzw. indeks fenolowy, dla klas jakości wód powierzchniowych dla wszystkich obszarów dorzeczy została przedstawiona w **Tabeli 4**.

Tabela 4 Wartości graniczne stężeń (mg/l) sumy fenoli (indeks fenolowy)

Numer wskaźnika	Nazwa wskaźnika	Jednostka	Wartość graniczna dla klasy jakości wód powierzchniowych			
			I i II	III	IV	V
3.6.9.	Fenole lotne – indeks fenolowy	mg/l	≤0,01	Nie ustalona		



Monitoring Środowiska

Chlorofenole przedostają się do naturalnego środowiska wodnego ze ściekami z przemysłu chemicznego, ale głównie ze źródeł rolniczych na skutek stosowania pestycydów. W warstwach powierzchniowych wód chlorowe pochodne fenolu ulegają przemianom fotochemicznym, prowadzącym do powstania nowych związków o różnym stopniu toksyczności i trwałości, np. fotodegradacja pentachlorofenolu prowadzi do powstania około 30 nowych związków chemicznych: pochodnych fenolu, katecholi, alkoholi i kwasów karboksylowych. W wodach chlorofenole ulegają stopniowej adsorpcji w osadach dennych, gdzie ulegają biodegradacji z udziałem mikroorganizmów.

Najbardziej toksycznym i uciążliwym chlorofenolem w środowisku jest pentachlorofenol (PCP), stosowany głównie jako herbicyd do niszczenia młodych chwastów dwuliściennych (fungicyd) oraz jako środek do zaprawiania drewna. Techniczny preparat PCP może być zanieczyszczony polichlorodibenzodioskynami (PCDDs) i polichlorodibenzofuranami (PCDFs), co znacznie podnosi jego działanie toksyczne. Innym źródłem PCP w środowisku jest przemysł celulozowo-papierniczy. Powstaje on także w wyniku rozpadu innych pestycydów, tj. lindanu lub heksachlorobenzenu. PCP wchłania się do ustroju przez przewód pokarmowy, skórę oraz układ oddechowy. Bez względu na drogę narażenia, pentachlorofenol jest związkiem toksycznym (LD_{50} 27-205 mg/kg m.c.), wykazującym u ludzi działanie silnie drażniące na skórę i błony śluzowe. Przy bezpośrednim kontakcie wywołuje stany zapalne skóry i oparzenia, a przy wielokrotnym działaniu – trądzik chlorowy i czyraczność. Badania toksykologiczne wykazują, iż wysokie dawki PCP mogą wpływać na rozwój kancerogenezy i mutagenności zwierząt. Stężenie PCP w wodach powierzchniowych nie powinno przekraczać 1 $\mu\text{g/l}$ zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dz.U. 2021 poz. 1475.

Węglowodory aromatyczne

Wśród węglowodorów aromatycznych wyróżniamy jednopierścieniowe i wielopierścieniowe, zawierające co najmniej dwa pierścienie aromatyczne. Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne powszechnie stosowane jako rozpuszczalniki i reagenty w przemyśle chemicznym takie jak benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny, znane są pod nazwą skrótową BTEX.



Monitoring Środowiska

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to obszerna grupa związków chemicznych o budowie pierścieniowej, charakteryzujących się zbliżonymi własnościami fizykochemicznymi. WWA emitowane z różnych źródeł ulegają stopniowej dystrybucji w środowisku, gdzie ostatecznie deponowane są w glebach (90%) i osadach dennych (9%). Niewielkie ilości WWA utrzymują się w powietrzu (0,5%) oraz w wodach powierzchniowych (0,5%).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne przenikają do wód powierzchniowych w sposób analogiczny do depozycji w glebach. Oprócz mokrej i suchej depozycji WWA, związki te trafiają do wód także w wyniku wymywania z nawierzchni dróg (wody spływne), gdzie znajduje się wysokie stężenie WWA pochodzących ze spalin samochodowych, ze ścierania opon gumowych przy hamowaniu i z samego asfaltu bogatego we frakcje węglowodorów aromatycznych. Dodatkowym źródłem są także niekontrolowane zrzuty ścieków przemysłowych i bytowo- gospodarczych a także odcieki ze składowisk odpadów. Ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność, WWA w wodach naturalnych występuje głównie w formie zaadsorbowanej na cząstkach materii zawieszanej, co ułatwia ich uprzywilejowaną depozycję w osadach dennych.

Dopuszczalną zawartość WWA w wodach zawarto w Rozporządzeniu Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dz.U. 2021 poz. 1475. Dopuszczalna zawartość w wodach powierzchniowych poszczególnych WWA:

- benzo(a)piren 0,27 $\mu\text{g/l}$ (wody rzeczne i jeziorne); 0,027 $\mu\text{g/l}$ (wody przejściowe i przybrzeżne)
- benzo(b)fluoranten 0,017 $\mu\text{g/l}$,
- benzo(k)fluoranten 0,017 $\mu\text{g/l}$,
- benzo(a)piren 0,027 $\mu\text{g/l}$,
- benzo(ghi)perylene 0,0082 $\mu\text{g/l}$.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2017 poz. 2294, dopuszczalne stężenie benzo(a)pirenu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosi 0,01 $\mu\text{g/l}$, natomiast suma stężeń wyszczególnionych WWA (benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)piren) nie może przekraczać 0,1 $\mu\text{g/l}$.



Związki powierzchniowo czynne

Związki chemiczne zbudowane z dwóch części, różniących się skrajnie polarnością, wykazują właściwość obniżania napięcia powierzchniowego i nazywane są związkami powierzchniowo czynnymi, detergentami, surfaktantami lub tenzydami. Ze względu na budowę wyróżnia się trzy zasadnicze grupy detergentów: anionowe, kationowe i niejonowe. Inny podział oparty jest na podatności na biodegradację. Detergenty "miękkie" to takie, które nie dają trwałej piany i łatwo ulegają biodegradacji. Są to najczęściej prostolącuchowe alkiloarylosulfoniany (LAS, ang. *linear alkylbenzene sulfonate*). Detergenty "twarde" to przede wszystkim alkiloarylosulfoniany o rozgałęzionych łańcuchach alkilowych. Tworzą one trwałą pianę i nie ulegają degradacji biochemicznej w biologicznych oczyszczalniach ścieków. Trwała piana jest dużym problemem dla oczyszczalni (powoduje opory na filtrach piaskowych, utrudnia koagulację i sedymentację). W środowisku naturalnym piana zakłóca proces samooczyszczania wód.

Detergenty wywierają toksyczny wpływ na biocenozę zbiorników wodnych. Szczególnie wrażliwe na detergenty są bakterie nitryfikujące, bakterie Gram-ujemne tolerują większe stężenia surfaktantów niż bakterie Gram-dodatnie (są też bakterie, które wykorzystują detergenty jako źródło węgla, zmniejszając tym samym zanieczyszczenie). Związki powierzchniowo czynne działają szkodliwie na glony, ryby i inne organizmy wodne, możliwy jest też negatywny wpływ na organizmy wodne produktów rozkładu "miękkich" detergentów. Surfaktanty kumulują się w narządach wewnętrznych ludzi i zwierząt, mogą wpływać na strukturę białka i wywoływać alergie i zmiany na skórze. Działają również toksycznie na rośliny i zwierzęta pośrednio - ułatwiając rozpuszczanie niebezpiecznych toksyn, takich jak WWA czy pestycydów i ułatwiając ich kumulację w organizmie. Najbardziej toksyczne są związki kationowe, najmniej – niejonowe.

5.2. Zanieczyszczenia nieorganiczne

Metale ciężkie

Metale ciężkie to pierwiastki o gęstości większej od $4,5 \text{ g/cm}^3$. Są ważnym składnikiem skorupy ziemskiej i nieodnawialnym bogactwem naturalnym. Ekspansywna gospodarka metalami doprowadziła do rozprzestrzenienia się ich w środowisku organizmów żywych i w nich samych. Przedostają się do atmosfery, gleby i wody a następnie do roślin, zwierząt i ludzi. Występowanie metali ciężkich w wodzie zależy od czynników wpływających na ich rozpuszczalność: innych składników wody, pH, potencjału utleniająco-redukcyjnego, zdolności tworzenia rozpuszczalnych



Monitoring Środowiska

w wodzie kompleksów.

Niektóre z metali ciężkich są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Są to tzw. mikroelementy, jak cynk, miedź, żelazo. Inne są zbędne lub wręcz niebezpieczne, jak: ołów, kadm, rtęć, chrom czy nikiel. Toksyczność metali ciężkich zależy od stopnia skażenia środowiska, od ich udziału w reakcjach biochemicznych, od stopnia wchłaniania i wydalania, te zależą od formy chemicznej i fizycznej, w jakiej występują (specjacji).

Często termin „metale ciężkie” używany jest do określenia pierwiastków (metali i niemetalu) wykorzystywanych przez przemysł i wykazujących toksyczne działanie na ludzi i środowisko. Szczególnie niebezpieczne są **arsen, miedź, kadm, ołów, rtęć, cynk, chrom, nikiel i selen**.

Arsen

Arsen przedostaje się do środowiska wodnego ze ściekami przemysłowymi z zakładów farmaceutycznych, garbarskich, produkujących barwniki, z hut, wód kopalnianych oraz z pokładów geologicznych. Arsen mogą również zawierać środki owadobójcze, grzybobójcze i chwastobójcze.

Toksyczność arsenu zależy od jego postaci chemicznej. W połączeniach organicznych jest mniej toksyczny niż w nieorganicznych. Arsen trójwartościowy jest zdecydowanie bardziej toksyczny niż pięciowartościowy. Arsen uszkadza centralny układ nerwowy, pokarmowy, oddechowy i skórę. Dawka 70-180 mg jest śmiertelna. Małe dawki arsenu przyjmowane przez długi czas powodują osłabienie mięśniowe, utratę apetytu, nudności, zapalenie błon śluzowych, choroby skóry i in.

Dopuszczalna dawka arsenu w wodzie do picia nie może przekraczać 10 $\mu\text{g/l}$. Natomiast dopuszczalne stężenie arsenu w wodach kategorii I i II nie może przekraczać 50 $\mu\text{g/l}$.

Chrom

Źródłem emisji chromu do środowiska, zwłaszcza do wód powierzchniowych, jest przemysł galwanizacyjny, garbarski, włókienniczy, impregnacji drewna, barwników, tworzyw sztucznych, zakłady drukarskie i graficzne. W wodach podziemnych chrom występuje rzadko. Jeśli chrom znajduje się w wodach wodociągowych, to oznacza źle oczyszczone wody powierzchniowe lub zanieczyszczenie sieci wodami chłodniczymi, które często zawierają sole chromu dla ochrony przed korozją. Chrom może też przenikać do wody z chromowanych elementów instalacji.



Monitoring Środowiska

Związki, w których chrom występuje na III stopniu utlenienia, w małych ilościach nie są toksyczne, a wręcz niezbędne do prawidłowego funkcjonowania żywego organizmu. Trójwartościowa postać chromu jest trwała w środowisku obojętnym. W środowisku alkalicznym lub kwaśnym chrom może występować na VI stopniu utlenienia (odpowiednio w postaci jonów chromianowych i dichromianowych).

Chrom (VI) jest bardzo toksyczny. U ludzi wywołuje przewlekłe zatrucia (perforacja błon śluzowych), stany zapalne płuc, owrzodzenie dwunastnicy, zmiany w mięśniu sercowym. Wykazuje również właściwości mutagenne i rakotwórcze (wywołuje głównie raka płuc i oskrzeli). Ścieki zawierające chrom utrudniają ich biochemiczne oczyszczanie.

Dopuszczalna zawartość chromu (VI) w wodzie do spożycia nie może przekraczać 10 $\mu\text{g/l}$, a sumaryczna zawartość chromu nie może przekraczać 50 $\mu\text{g/l}$. Natomiast dopuszczalne stężenie chromu sześciowartościowego w wodach kategorii I i II nie może przekraczać 20 $\mu\text{g/l}$.

Cynk

Źródłem cynku w środowisku wodnym są zanieczyszczenia przemysłowe z produkcji baterii, farb, tekstyliów, tworzyw sztucznych, z drukarni i zakładów graficznych, z zakładów wzbogacania rudy i zakładów galwanizerskich. Cynk może występować w wodach również naturalnie jako efekt wymywania z gleby. W ujęciach wody czy wodach przemysłowych cynk występuje z powodu używania rur i armatury ocynkowanej. W wodach wodociągowych może znajdować się z powodu korozji metali. Postać rozpuszczalna cynku to sole i kompleksy cyankowe lub winianowe. Nadmiar związków cynku w wodzie pogarsza jej walory smakowe, dając metaliczny posmak oraz powoduje mętnienie w środowisku alkalicznym (nierozpuszczalne wodorotlenki).

Cynk należy do mikroelementów, bierze udział w metabolizmie kwasów nukleinowych, syntezie białek oraz biosyntezie RNA i DNA, potrzebny jest do funkcjonowania układu krwionośnego, kostnego i rozrodczego. Jednakże, nadmiar cynku jest przyczyną zaburzeń w przewodzie pokarmowym, powoduje niedokrwistość, utrudnia wchłanianie wapnia, miedzi, żelaza i innych. Kumuluje się głównie w nerkach i wątrobie. Woda do picia i potrzeb gospodarczych nie może przekraczać stężenia cynku o wartości 5 mg/l .

Cynk wpływa negatywnie na hodowlę ryb, zwłaszcza na rozwój narybku. Ścieki oczyszczone odprowadzane do środowiska powinny mieć jak najmniejszą zawartość cynku, w wodach powierzchniowych kategorii I i II stężenie cynku nie może przekraczać 0,1 mg/l .



Kadm

Źródłem emisji kadmu do środowiska są galwanizernie, zakłady produkcji barwników, baterii, akumulatorów, farb, tworzyw sztucznych, środków ochrony roślin, instalacje wodociągowe zawierające kadm i in. Kadm przedostaje się do zbiorników wodnych w transporcie rzeczonym, z opadem pyłów atmosferycznych, jednak w wodach morskich jest go mniej niż w rzekach. Jako naturalną zawartość kadmu przyjmuje się $0,02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, wartość ta jest obecnie znacznie przekroczona. Kadm przedostaje się również do wód gruntowych i podziemnych z gleb. W osadach rzek i zbiorników wodnych podlega szybkiemu związaniu, w którym biorą udział również bakterie, wytrącając go w postaci siarczków.

Istnieje ryzyko wprowadzenia kadmu w łańcuch żywnościowy w przypadkach odławiania ryb ze zbiorników zanieczyszczonych, ponieważ roślinność wodna jak i organizmy zwierzęce pobierają kadm proporcjonalnie do występowania.

Kadm kumuluje się głównie w wątrobie i nerkach. Narusza metabolizm innych pierwiastków, wchodząc w miejsce takich jak wapń, magnez, żelazo, cynk i miedź. Efektem tego są zmiany deformacyjne kości, zaburzenia neurologiczne, nadciśnienie tętnicze i uszkodzenia narządów wewnętrznych (nerek, gruczołu krokowego, łącznie ze zmianami nowotworowymi). W roślinach kadm kumuluje się głównie w korzeniach, powoduje zaburzenia fotosyntezy. Warto zapamiętać, że w niektórych roślinach kadm kumuluje się również w liściach, np. tytoniu.

Dopuszczalne stężenie kadmu w wodach pitnych ustalono na $5 \mu\text{g}/\text{l}$.

Miedź

Źródłem związków miedzi w środowisku naturalnym są ścieki przemysłu metalurgicznego, maszynowego, farbiarskiego, tekstylnego, produkcji środków ochrony roślin i nawozów. Sole miedzi stosowane są do niszczenia zakwitów w różnych zbiornikach wodnych i niszczenia narostów biologicznych w wodach wodociągowych. Do wody wodociągowej miedź może przechodzić z rur miedzianych, instalacji wykonanych z mosiądzu lub brązu. W wodach naturalnych niewielkie ilości miedzi znajdują się w zbiornikach z terenów bagiennych i torfowisk.

Miedź jest mikroelementem niezbędnym dla organizmu (np. udział w syntezie hemoglobiny, niezbędna dla przyswajania żelaza), ale związki miedzi spożywane w nadmiarze są toksyczne. Wywołują różne zmiany metaboliczne, niszczą narządy wewnętrzne, takie jak nerki, wątrobę,



Monitoring Środowiska

serce i naczynia wieńcowe i mózg (katalizują utlenianie tłuszczów i wywołują miażdżycę). Miedź nie ulega kumulacji w organizmie i naturalne małe jej ilości nie stwarzają zagrożenia.

Woda do picia nie powinna zawierać więcej miedzi niż 2 mg/l. Większe ilości miedzi mogą powodować zmiany organoleptyczne wody (gorzki lub cierpki smak), zmiany barwy warzyw w czasie obróbki cieplnej oraz zmiany zabarwienia urządzeń sanitarnych. Do najbardziej toksycznych związków miedzi (II) należy siarczan (VI) miedzi, zasadowy lub obojętny węglan oraz octan. Związki miedzi działają na organizmy wodne: ryby, glony, bakterie; utrudniają biologiczne oczyszczanie ścieków i samooczyszczanie zbiorników powierzchniowych.

Dopuszczalne stężenie miedzi w ściekach, ich odbiornikach i wodach kategorii A3 nie może przekraczać 0,5 mg/l, a w wodach kategorii A1 - 0,01 mg/l.

Nikiel

Źródłem emisji niklu do środowiska naturalnego jest przemysł galwanizerski, papierniczy, rafineryjny, metalurgiczny (stalownie), nawozów sztucznych. Nikiel występuje w związkach rozpuszczalnych w wodzie jako kation lub jon kompleksowy (kompleks cyjankowy) lub w postaci cyjanków, siarczków, węglanów czy wodorotlenków, nierozpuszczalnych w wodzie.

Nikiel należy do mikroelementów. Aktywuje niektóre enzymy i wpływa na aktywność hormonalną. Niedobór niklu u ludzi jest przyczyną wielu nieprawidłowości, jak np. zahamowanie wzrostu. Za duże ilości niklu kumulują się w węzłach limfatycznych, co jest powodem zmian w szpiku kostnym i chromosomach a także może być powodem wielu nowotworów. Nikiel, jak wiele innych metali ciężkich, blokuje w organizmach roślin dostęp innych mikroelementów. Związki niklu wpływają hamująco na biologiczne procesy oczyszczania ścieków, osadów ściekowych i wód powierzchniowych.

Dopuszczalna zawartość niklu w wodzie do spożycia nie powinna przekraczać 20 µg/l. Natomiast stężenie niklu i jego związków nie powinno przekraczać 34 µg/l w wodach powierzchniowych.

Ołów

Źródłem emisji ołowiu do środowiska naturalnego jest przemysł barwników, akumulatorów, baterii, nawozów sztucznych, energetyczny, elektrochemiczny, ochrony roślin oraz motoryzacja. Ołów w wodzie może też pochodzić z niektórych powłok antykorozyjnych, rur PCV, jeśli w procesie stabilizacji był używany ołów. Większość związków ołowiu, tj. węglany;



Monitoring Środowiska

siarczany (VI); fosforany (V), są trudno rozpuszczalne w wodzie. Z tego powodu naturalna zawartość Pb w wodach jest niska, przyjmuje się, że: wynosi ona w wodach morskich 0,01-0,06 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$; w rzecznych 0,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast dopuszczalne stężenie Pb w wodzie pitnej wynosi 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Związki ołowiu źle wpływają na własności organoleptyczne wody.

Zawartość Pb w osadach dennych jest wskaźnikiem zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Dobrymi wskaźnikami skażeń ołowiem jest fauna morska, gdyż ołów w wodzie podlega znacznej bioakumulacji. Z powodu kumulowania się ołowiu w tkankach, głównie w kościach, w narządach mięsnych i układzie nerwowym jest on bardzo szkodliwy dla zdrowia człowieka. Zatrucie ołowiem, tzw. ołowica jest ciężką, przewlekłą chorobą, z objawami śpiączkowymi i psychicznymi, czasami śmiertelną. Powodem tego są duże zakłócenia w syntezie hemoglobiny, w funkcjonowaniu szpiku kostnego, wątroby, w działaniu wielu enzymów wywołane przez związki ołowiu. Szczególnie groźnym związkiem jest tetraetylołów, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$, który bardzo łatwo wchłania się przez skórę, co prowadzi do poważnych uszkodzeń układu nerwowego.

Rtęć

Rtęć przedostaje się do wód z opadów atmosferycznych, ze sływem wód gruntowych i powierzchniowych, przy czym deszcz i śnieg odgrywają szczególną rolę w obiegu rtęci. Pierwiastek ten w wodach występuje w dużym rozproszeniu.

Związki rtęci w wodach zależą od warunków utleniająco-redukcyjnych. I tak kolejno: w wodach o właściwościach utleniających przeważają HgCl_4^{2-} ; HgOH^+ , w redukcyjnych CH_3HgS^- ; HgS_2^- , w wodach o warunkach zmiennych natomiast CH_3HgCl ; $\text{CH}_3\text{Hg}^{2+}$. Wszystkie formy rtęci, w tym metylo-, etylo-, czy fenylortęć, są bardzo toksyczne dla organizmów wodnych, które kumulują związki rtęci, szczególnie łatwo jej alkilowe pochodne. Ścieki zawierające związki rtęci źle wpływają na procesy biochemiczne w oczyszczalniach ścieków.

Źródłem rtęci są odpady przemysłowe przy produkcji baterii, kwasu fosforowego, sody kaustycznej, środków ochrony roślin, mas plastycznych, pestycydów, ponadto w przemyśle farmaceutycznym, celulozowym, petrochemicznym i przy wytwarzaniu rtęci metalicznej.

Zatrucia rtęcią powodują odczyny zapalne w płucach i zaburzenia układu nerwowego. Zatrucia przewlekłe mogą prowadzić do zmiany osobowości, depresji, halucynacji. W przewodzie pokarmowym związki rtęci działają żrąco i odkładają się w nerkach i wątrobie. Powoduje to różne dolegliwości gastryczne, prowadzące do uszkodzenia narządów wewnętrznych, głównie nerek.



Monitoring Środowiska

Śmiertelna dawka wynosi ok. 1 g. Dopuszczalna zawartość rtęci w wodzie pitnej to 1 $\mu\text{g/l}$ a w wodach powierzchniowych 0,07 $\mu\text{g/l}$.

Selen

Selen przedostaje się do wód z gleby i ze ściekami z wielu gałęzi przemysłu, jak ceramicznego, szklarskiego, produkcji kauczuku, środków owadobójczych, aparatów sygnalizacyjnych. Ilość czy obecność selenu w wodzie uwarunkowana jest jego postacią chemiczną. Selen może występować na różnym stopniu utlenienia (np. w postaci selenianów (IV) i selenianów (VI)), w związkach nieorganicznych i organicznych.

Selen jest silnie trujący dla ludzi i zwierząt. Jego działanie jest zbliżone do działania arsenu, prawdopodobnie posiada właściwości kancerogenne. Dopuszczalna zawartość selenu w wodzie pitnej to 10 $\mu\text{g/l}$.

Azotany (V)

Azotany (V) występują w wodach powierzchniowych naturalnie (w małych ilościach) oraz wprowadzane są ze ściekami miejskimi, przemysłowymi, z odwodnień kopalń, z pól nawożonych nawozami azotowymi. Azotany (V) przyczyniają się do szybkiej eutrofizacji (zwiększenia żyzności) wód powierzchniowych. Proces eutrofizacji jest niekorzystny, nie tylko, jeśli dotyczy zbiorników będących ujęciami wody. W żyznych wodach występują zakwity fitoplanktonu (np. sinic), które zmniejszają dopływ światła dla roślin i zwierząt wodnych, wydzielają toksyny, są przyczyną niedoboru tlenu i zatrucia siarkowodorem.

Azotany (V) są produktem utleniania azotu organicznego w obecności tlenu przez bakterie gleby i wody. Azotany (V) występują zwykle w ściekach świeżych, z czasem ulegają redukcji do azotanów (III) i amoniaku.

Za wysokie stężenie azotanów (V) w wodzie do picia może powodować zwiększone zapotrzebowanie na witaminę A, zakłócenia wzrostu. Szczególnie niebezpieczny jest wzrost stężenia azotanów (V) (powyżej 10 mg/l), który powoduje sinicę u niemowląt.

Dopuszczalna zawartość azotanów (V) w wodzie do picia wynosi 50 mg/l , jeśli jest spełniony warunek: $[\text{azotany(V)}]/50 + [\text{azotany(III)}]/3 \leq 1$, gdzie wartości w nawiasach kwadratowych oznaczają stężenie azotanów (V) i azotanów (III) w mg/l , ponadto, aby stężenie azotanów (III) w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej lub innych urządzeń dystrybucji nie przekraczało wartości 0,10 mg/l .



Azotany (III)

W wodzie naturalnej azotany (III) występują w bardzo małych ilościach, głównie w wodach z terenów bagnistych i leśnych. Azotany (III) występują w ściekach z rozkładu azotowych związków organicznych i redukcji w środowisku beztlenowym azotanów (V). W trakcie chlorowania łatwo przekształcają się w azotany (V). Azotany (III) występują w znacznych ilościach w ściekach długo przetrzymywanych w kanalizacji. Azotany (III) nie są trwałe, są produktem przejściowym w cyklu przemian azotu, łatwo przechodzą w azotany (V) lub amoniak. Jeśli są obecne w wodzie, to zachodzą w niej reakcje utleniania i redukcji. Dlatego azotany (III) powinny być oznaczane razem z azotanami (V).

Niekiedy zawartość azotanów (III) może świadczyć o niekorzystnych procesach zachodzących w wodzie z punktu widzenia sanitarnego. Przekroczenie stężenia azotanów (III) w wodzie podziemnej powyżej 0,010 mg/l może być wynikiem skażenia jej szczątkami zwierzęcymi. Potwierdzają to również zwiększone ilości chlorków, amoniaku, azotanów (V) oraz zwiększona utlenialność.

Szkodliwość azotanów (III) wynika z możliwości tworzenia nitrozozwiązków wywołujących procesy nowotworowe. Dopuszczalna zawartość azotanów (III) w wodzie pitnej wynosi 0,50 mg/l z zastrzeżeniem jak w przypadku azotanów (V).

Chlorki

Anion chlorkowy jest najczęściej występującym anionem w wodzie i ściekach. Chlorek sodu, chlorek potasu i chlorek wapnia to sole występujące we wszystkich wodach. W naturze pochodzą z pokładów geologicznych, natomiast człowiek „uzupełnia” ilość chlorków przez posypywanie dróg solą, odprowadzanie ścieków miejskich (człowiek wydalą dziennie ok. 10 g chlorków), odprowadzanie ścieków z regeneracji kationitów stosowanych do uzdatniania wody na cele przemysłowe i odprowadzanie ścieków przemysłowych. Obecność chlorków w wodzie powoduje zwiększenie korozji.

Spożywanie nadmiernych ilości chlorków przez człowieka jest niepożądane, mogą one powodować nadciśnienie tętnicze krwi i choroby serca. Duże ilości chlorków źle wpływają na rozwój roślin. Brak słonego smaku wody nie zawsze jest wskaźnikiem małej ilości chlorków. Jony wapnia i magnezu nie dają słonego smaku nawet w wodzie zawierającej 1 g chlorków w litrze.

W Polsce woda do picia nie powinna zawierać chlorków więcej niż 250 mg/l.



Cyjanki

Cyjanki w wodach naturalnych przeważnie nie występują. Zanieczyszczenie powodują ścieki przemysłowe (galwanizernie, koksownie, gazownie, zakłady obróbki metali i in.). Cyjanki są bardzo toksyczne i ścieki, w których są obecne nie powinny być odprowadzane do zbiorników wód powierzchniowych.

Małe ilości cyjanków, spożywane głównie z pożywieniem (ok. 2 mg/dzień), są rozkładane w organizmie człowieka do nietoksycznych tiocyjanianów, 50-60 mg cyjanków jest dawką śmiertelną. Kwas cyjanowodorowy (HCN) i jego sole (sodowe, potasowe i amonowe) to tzw. cyjanki proste, bardzo toksyczne. Cyjanki złożone (kompleksowe) są mniej toksyczne, ale też stanowią duże zagrożenie, ponieważ w wodzie ulegają stopniowo przemianie do cyjanków prostych.

Dopuszczalne stężenie cyjanków w wodzie pitnej wynosi 0,050 mg/l.

Fluorki

Fluorki występują w wodzie naturalnej, w pokładach geologicznych (fosforyty, apatyty), w glebie, w roślinach i żywych organizmach. Obecność fluorków w wodach może wynikać również ze źródeł przemysłowych: gazy, ścieki i odpady. Fluorki są wykorzystywane również do produkcji niektórych farmaceutyków.

Wpływ fluoru na zdrowie człowieka zależy od jego ilości: małe (do ok. 1 mg/l) hamują próchnicę zębów u dzieci i dorosłych, większe powodują cętkowanie szkliwa, stężenia 3-6 mg/l powodują fluorozę, która może prowadzić do zmian kostnych i kalectwa. Spożywanie dużych dawek fluoru powoduje nieżyty żołądkowo-jelitowe, zapalenie nerek, uszkodzenie wątroby i mięśnia sercowego.

Wody pobierane na terenach Polski do celów wodociągowych zawierają z reguły poniżej 0,5 mg fluoru w 1 litrze i są fluorkowane do poziomu uznanego za najkorzystniejszy dla zdrowia człowieka, czyli ok. 1 mg/l. Gdy woda zawiera większe ilości fluoru, należy je usuwać.

Dopuszczalna zawartość fluorków w wodzie pitnej wynosi 1,5 mg/l.

Siarczany (VI)

Siarczany (VI) w wodach naturalnych mogą występować nawet do kilku g/l. Pochodzą z pokładów geologicznych i gleby. Ścieki z fabryk kwasu siarkowego (VI), sztucznego włókna wiskozowego, z farbiarni, wody kopalniane (rozkład pirytu) mogą powodować zwiększenie



Monitoring Środowiska

zawartości siarczanów (VI) w zbiornikach wodnych. Duże stężenia siarczanów (VI) powodują korozję betonu, w instalacjach przemysłowych, w kotłach grzewczych wytwarzają twarde kamień.

Nadmiar siarczanów (VI) w wodzie do picia powoduje gorzki smak, siarczan magnezu może wywoływać biegunkę, zwłaszcza w początkowym okresie używania. Dopuszczalna wartość siarczanów (VI) w wodzie do picia ze względów organoleptycznych i fizykochemicznych wynosi 250 mg/l.

Literatura

1. Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków, pod redakcją J. Dojlido, Warszawa, Wydawnictwo "Arkady", 1999.
2. Staszewski R., Kontrola chemicznych zanieczyszczeń środowiska, Podstawy teoretyczne z ćwiczeniami laboratoryjnymi, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 1990.
3. Namieśnik J., Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń środowiska, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 1992. 6. Szczepanec - Cięciak E., Kościelniak P., Chemia środowiska, ćwiczenia i seminaria, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 1999.
4. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dz.U. 2021 poz. 1475.
5. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 13 lipca 2021 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i jednolitych części wód podziemnych, Dz.U. 2021 poz. 1576.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2017 poz. 2294.
7. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz. U. Nr 241, poz. 2093)
8. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 stycznia 2019 r. w sprawie nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu okazjonalnie wykorzystywanym do kąpeli, Dz.U. 2019 poz. 255
9. Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. - Prawo wodne, Dz.U. 2017 poz. 1566